VIII.

Fortgesetzte physikalisch - chemische Bemerkungen

von dem

Prof. DÖBEREINER in Jena.

1.

Ich finde, daß eine aus Zink und Platindraht zusammenge setzte *einfache Voltaische Kette* zur größten chemischen, viele Tage lang dauernden Thätigkeit aufgeregt wird, wenn man das Zink, statt mit verdünnter Säure, mit einer Auflösung von *Salmiak* umgiebt, und ich benutze nun seit einem Jahre dieses einfache Mittel, um *chemisch-reines Wasserstoffgas* aus verdünnter Salzsäure, und verschiedene *Metalle völlig rein* aus ihren Auflösungen in Chlorine und Säuren darzustellen.

Die ganze Vorrichtung dazu besteht, wie man aus der Zeichnung derselben auf Taf. II in Fig. 8 er sieht: *erstens* in einem schmalen Streifen Zinkblechs *cc*, von ohngefähr 3 bis 4 Zoll Länge, welcher an dem einen Ende mit Platindraht, *dd*, von einer der fei nigen beinahe gleichen Länge verbunden ist; *zweitens* in einer 3 bis 4 Zoll hohen, 4 bis 5 Linien weiten, unten, bei *x*, mit Blase zugebundenen Glasröhre *bbbb*, welche bestimmt ist die Flüssigkeit aufzunehmen, auf die der Platindraht electricch einwirken soll; und *drittens* in einem gläsernen Cylinder *aaaa* von

1½ bis 2 Zoll Höhe und 7 bis 9 Linien Weite, welcher zur Aufnahme der Salmiakauflösung, des Zinkblechs und der eben erwähnten Glasröhre dient, die mit der electro-chemisch zu behandelnden und mit dem Zinkstreifen durch den Platindraht verbundenen Flüssigkeit angefüllt ist.

In diesem, in dem vierten Theile seiner natürlichen GröÙe abgebildeten, kleinen netten Apparate wird mit Wasser verdünnte *Salzsäure* in Wasserstoffgas und Chlorine, und fast jedes *Metall-Chlorid* in Metall und Chlorine, so wie endlich die mit Wasser verdünnte *Schwefelsäure* in oxydirte Schwefelsäure und Wasserstoffgas zerlegt.

Das *Wasserstoffgas*, welches sich aus der *Salzsäure* entwickelt, ist chemisch rein, und kann durch die Gasleitungsröhre *ee* in mit Quecksilber gefüllte Gläser übergeführt und zu eudiometrischen Versuchen aufbewahrt werden. Das *Metall*, welches ausgeschieden wird, lagert sich an dem in die Metall-Auflösung gesenkten Theil des Platindrahtes, und die frei gewordene *Chlorine* (so wie die oxydirte Schwefelsäure) geht durch die Blase *x* an das mit dieser durch die Salmiak-Auflösung in Berührung stehende Zink. An diesem selbst geht keine Gas-Entwicklung vor, weil es bloß Chlorine oder die oxydirte Schwefelsäure anziehen hat; es löset sich bloß von unten her allmählig auf, und das, was aufgelöst wird, ist stets nur ein äquivalenter Theil von dem, was in der Röhre entwickelt oder niedergeschlagen wird. Man könnte daher diese Kette eine *stöchiometrisch-electrische* nennen.

Behandelt man in dieser electrischen Kette eine Auflösung von *Eisen in Chlorine*, welche freie Salz-

säure enthält, so wird zuerst die Salzsäure unter Entwicklung von Wasserstoffgas, und dann das Eisen-Chlorid zerlegt. Das reducirte Eisen setzt sich in nierenförmiger Gestalt fest an den Platindraht an, und ist chemisch rein. Wendet man eine mit freier Salzsäure begabte *Kupfer - Auflösung* an, so wird kein Wasserstoffgas, sondern gleich metallisches Kupfer ausgeschieden, und erst wenn dieses ganz niedergeschlagen worden, beginnt die Entwicklung des Wasserstoffgases.

2.

Viele experimentirende Chemiker finden es schwierig, die *Chlorine Wasserfrei* darzustellen. Ein höchst einfaches Verfahren dieses zu bewirken, bestehet darin, daß man sie gleich bei ihrem Ausgang aus dem Entwicklungs-Gefäße, durch ein knieförmig gebogenes Gas-Leitungsrohr in eine etwa 12 Zoll lange Röhre führt, welche mit gröblich gepulvertem, geschmolzenem salzsaurem Kalk angefüllt ist. Sie kommt dann am entgegengesetzten Ende dieser Röhre wasserfrei an, und kann nun entweder in eine mit Quecksilber gefüllte Glaskugel, oder gleich auf den in einer andern Glasröhre enthaltenen Gegenstand, welcher ihrer Einwirkung unterworfen werden soll, geführt werden.

Diese letzte Vorrichtung, welche ich auch anwende, um durch Chlorine den Sauerstoff aus der Baria, dem Kalk und so weiter zu entwickeln, gewährt den Vortheil, daß man in einem Prozesse gleich mehrere Substanzen der Einwirkung der Chlorine unterwerfen, und so das Verhalten derselben, z. B. gegen mehrere Metalle, bei verschiedener Temperatur, allgemein darlegen kann.

Ich liess in diesem Apparat die wasserfreie Chlorine mit *Kupferkies* in Berührung treten. Derselbe wurde dadurch vollständig zersetzt, und in flüssigen Chlorine-Schwefel, in Chlorine-Eisen und Chlorine-Kupfer verwandelt. Die erste Verbindung destillirte ich, bei Einwirkung der Wärme einer Spirituslampe, in eine der zweiten Röhre angefügte Glaskugel; das Chlorine-Eisen sublimirte in glänzenden Blättchen, und das Chlorine-Kupfer blieb als ein Halb-Chlorid in Form einer zimmtbraunen halbgeschmolzenen Masse zurück.

Eine Ansicht dieser einfachen Vorrichtung, die man auch gebrauchen kann um die Baria zu hyperoxydiren, giebt Fig. 9 auf Taf. II.

3.

In meiner einfachen Voltaischen Kette (1) werden *Kobalt- und Nickel-Oxyd*, oder vielmehr die im Wasser aufgelösten Verbindungen dieser Metalle mit *Chlorine*, viel schwieriger und langsamer zersetzt, als aufgelöstes *Chlorin-Eisen*. Ich hatte gerade das Gegentheil erwartet, weil die Oxyde des Kobalts und Nickels, (aber nicht das Oxyd des Eisens), von Oxalsäure vollkommen entsauerstofft werden, wenn man sie in ihrem mit dieser verbundenen Zustande, in einer pyropneumatischen Glasröhre der Einwirkung des Feuers aussetzt; woraus hervorgeht, daß das Eisen die aciden Stoffe stärker anzieht, als Kobalt und Nickel.

Als ich über die Ursache jener anomalen Erscheinung nachdachte, fiel mir ein, daß die Salze der beiden letzten Metalle eine große Neigung haben, mit Ammoniak und Ammoniaksalzen dreifache Verbindungen zu bilden, und dieser Gedanke veranlaßte

nich, meine Kette Behufs der electricischen Reduction dieser Metalle nicht mehr mit Salmiakwasser, sondern mit einer Auflösung von *salzsaurem Kalk* zu laden: und der Erfolg entsprach der Erwartung. Die Auflösungen von Chlorin-Kobalt und Chlorin-Nickel wurden nun vollständig zerlegt, und die reducirten Metalle lagerten sich um den Platindraht als zusammenhängende nierenförmige Massen ab, welche, wie das Eisen, auf die Magnetnadel wirkten. Der durch electricische Thätigkeit entwickelte Wasserstoff vermag jedoch nicht, diese Metalle aus ihren salzartigen Verbindungen zu scheiden; denn als ich eine Auflösung von Chlorin-Kobalt und Chlorin-Nickel mit etwas Salzsäure vermischte und sie dann der Einwirkung jener Kette aussetzte, so erfolgte Wasserstoffgas-Entwicklung, und die Metalle fingen erst an sich anzuscheiden, als diese aufgehört hatte.

4.

Meine Theorie von der *Bildung des Aethers*, nach welcher derselbe als eine Verbindung von Alkohol mit öhlbildendem Stoff (erstem Kohlen-Wasserstoff) betrachtet werden muß, bestätigt sich immer mehr. Als ich nämlich erstes Chlorin-Eisen, welches ich durch Schmelzen und (zufälliges) langsames Erkalten in großen vollkommenen metallisch-glänzenden Kry stallen erhalten hatte, in absolutem Alkohol auflöste, und die Auflösung in einem hermetisch verschlossenen Glase mehrere Monate lang in einem mäßig warmen Raume aufbewahrte, so bildete sich allmählig salzsaures Eisenoxydul, welches sich als eine weiße strahlig kry stallisirte Masse auschied, und

die darüber stehende alkoholische Flüssigkeit fand sich reich mit Aether geschwängert. Hier hatten also die Bestandtheile des Chlorin-Eisens aus dem Alkohol einen Theil Sauerstoff und Wasserstoff angezogen, wodurch derselbe, oder vielmehr der dieser Elemente beraubte Theil des Alkohols, in öhlbildendes Gas verwandelt werden mußte, welches sich nun im Augenblicke seiner Entstehung mit dem noch unveränderten Alkohol zu Aether verband. Dafs die concentrirte Schwefelsäure nur durch eine ähnliche Wirkung auf den Alkohol die Entstehung des Aethers bedinget, beweist der Umstand, dafs sie in hinlänglich grosser Menge angewendet, den Alkohol ganz in öhlbildendes Gas und Wasser verwandelt. Die Schwefel-Weinsäure, welche hier und bei der Aetherbereitung zurückbleibt, habe ich als eine Verbindung von Schwefelsäure mit öhlbildendem Gas erkannt, worüber die Versuche, welche dieses beweisen, nächstens mitgetheilt werden sollen.

5.

Döbereiner's Gasometer, bestimmt, um mit der kleinsten Menge Quecksilbers die möglichst grösste Menge einer elastischen Flüssigkeit aufzusammeln, zu sperren, und gasometrisch zu behandeln.

Eine graduirte Glasglocke *eeee* Fig. 10 Taf. II, welche mit einem Hahn *f*, und darüber mit einer oben und unten offenen Glasröhre *hh* versehen ist, paßt genau in einen hohlen Cylinder von schwarz lakirtem dichten Holz, *aaaa*, welcher die pneumatische Quecksilberwanne darstellt. Ein anderer Cylinder von demselben Holze, *bbbb*, sitzt genau in der Mitte des er-

sten auf dem Boden fest, und ist so dick, daß er fast den ganzen *innern* Raum der Glocke ausfüllt, so daß zwischen ihm und der inneren Fläche des äußern hohlen Cylinders bloß ein ohngefähr 2 Linien weiter (kreisrunder) Raum, *kkkk*, zur Aufnahme der Glocke und des diese sperrenden Quecksilbers bleibt, wovon daher nur eine sehr kleine Menge erforderlich ist. Der innere Cylinder ist in seiner Axe der Länge nach durchbohrt, so weit daß ein gläsernes Gasleitungsrohr *dd* hindurchgeführt werden kann. Dieses ist durch 2 durchbohrte Korkstöpsel *cc*, *cc* befestigt, und oben mit einem Simon'schen Blasen-Ventil *x*, welches nach dem innern Raum der Glocke sich öffnet, versehen, damit nicht das Quecksilber ausfließen kann.

In dem äußern Cylinder sind oben an seiner Mündung zwei einander gegenüberstehende Glastäfelchen *i, i* eingekittet, damit man durch sie den innern Stand des Quecksilbers und die Scale der Glocke beobachten könne. Auf dem Rande aber dieses äußern Cylinders sind zwei messingne Säulen *gg* befestigt, welche dazu dienen, die Glocke, wenn diese beim Füllen mit elastischer Flüssigkeit in die Höhe steigt, durch die mit ihr verbundene Vorrichtung *ll* in senkrechter Stellung zu erhalten, und selbst festzustellen, vermittelt einer Schraube *ll'*. Dieser Gasometer erfordert, wenn die Glocke 8 Cubikzolle Inhalt hat, nur 4 Cub. Zoll Quecksilber, um die Glocke zu füllen und zu sperren.

Will man ihn anwenden zum pneumatischen Analysiren der Mineralwässer oder der organischen Stoffe, so bringt man das zu untersuchende Wasser in die an die Gasleitungsrohre *dd* angefügte Glaskugel *k*, und erhitzt dasselbe vermittelt einer Spirituslampe

so lange, bis alle Gas-Entwicklung aufhört; den zu zerlegenden organischen Stoff aber bringt man, in seinem wasserleeren Zustande, mit einer hinlänglichen Menge Kupfer-Oxyd vermengt, in die gläserne Verbrennungs-Röhre *n*, und verbindet dieselbe, nachdem ihr noch bleibender leerer Raum mit Kupfer-Feile ausgefüllt worden, durch eine kurze enge Glasröhre *m*, mit dem knieförmig gestalteten und mit der Gas-Leitungsröhre *dd* luftdicht verbundenen Glasrohr *k'*, welches mit geglühtem salzsauren Kalk angefüllt, und bestimmt ist, das gebildet werdende Wasser aufzunehmen, der Kohlenäure (und dem Stickgas) aber den Durchgang in die Glocke zu gestatten.

Will man nun erfahren, wie viel Kohlenäure nach beendigtem Prozesse in der Glocke enthalten ist, so füllt man, nachdem man das ganze Gasvolumen genau bestimmt hat, die kleine Röhre *hh* mit einer Auflösung von Kali oder Ammoniak, und öffnet sodann, wenn man die Glocke so weit eingehoben hat, daß der innere Spiegel des Quecksilbers etwa 1 Linie über der äußern erhaben steht, den Hahn *f* so lange bis $\frac{1}{4}$ der alkalischen Flüssigkeit in den innern Raum der Glocke gedrungen sind. Sogleich beginnt jetzt die Gas-Absorption. Ist diese beendigt, so schraubt man das Röhrchen *hh* ab, und befestigt an der Stelle desselben eine Schale von Messing, deren Boden durchbohrt ist, wie es Fig. 11 angiebt, wo *A* die Glocke des Gasometers, *B* der Hahn derselben, und *C* die pneumatische Schale ist. Man füllt die Schale mit Wasser, setzt auf die Oeffnung des Hahns einen mit Wasser gefüllten kleinen Glascylinder, und drückt nun die Glocke langsam bis auf den Boden der Wanne hinab. Dadurch wird

alle nicht abforbirte elastische Flüssigkeit aus der Glocke in den aufgesetzten Glascylinder getrieben, und sie kann nun weiter untersucht werden.

Ich habe mir einen ähnlichen Apparat als Reservoir für Kohlen-Wasserstoffgas Behufs des Gaslichtes ausführen lassen. Die kleine Menge von Wasser, welche er erfordert um gefüllt und gesperrt zu werden, macht es möglich ihn leicht zu bewegen, oder von einem Ort zum andern zu tragen. Wenn man die ungeheuer großen Lichtgas-Reservoirs, wie man sie in England hat, auf die angegebene Art einrichtet und sie mit Rädern verläßt, so würden sie sich mit wenig Kraftaufwand von einer Straße zur andern führen lassen *).

*) Dieser gut erdachte, einfache und nicht kostbare Gasometer scheint bei einiger Geschicklichkeit im Gebrauch desselben sich allerdings zu allem zu eignen, was davon erwartet wird; doch muß ich hier bemerken, daß die vorzüglicheren französischen Chemiker eine steinerne Wanne zu größern Mengen Quecksilber, welche mit den Bequemlichkeiten zum chemischen Gebrauch versehen ist, die Hr. Gay-Lussac an ihr angebracht hat, und in der sich mit aller Freiheit, wie in dem gewöhnlichen pneumatischen Apparate, arbeiten läßt, für einen Haupttheil ihrer Laboratorien ansehen, obgleich sie gewöhnt sind die genauen Versuche nur mit kleinen Quantitäten anzustellen, wie mit Weingeist-Lampen zu erhitzende Glasröhren oder kleine vor der Glasbläser-Lampe geblasene Retorten sie fassen.

Gilbert.